

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-217133

(43)Date of publication of application : 02.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/285  
C23C 16/14  
C23C 16/34  
H01L 21/3205

(21)Application number : 2000-392821

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 25.12.2000

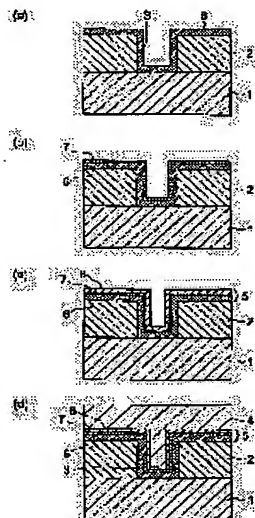
(72)Inventor : TANAKA KEIICHI  
HIZUME SHUNICHI  
YOKOYAMA YASUNORI  
SHIMAKAWA MAYUMI

## (54) METHOD FOR FORMING BARRIER METAL FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method to improve adhesion of a barrier metal, consisting of a Ti film and a TiN film, which is formed when forming a W film on a semiconductor wafer deposited with a SiO<sub>2</sub> film.

**SOLUTION:** After a Ti film 6 is formed on the semiconductor wafer 1, a first film-forming gas containing TiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> as a main component is introduced into a processing chamber, a first TiN film 7 is formed on the Ti film by a thermal CVD method. At this time, the TiCl<sub>4</sub> in the first gas is set in a quality to be supply-rate-determination of a thermal chemical reaction, an attacking of the first gas for the Ti film is reduced. Then, a second film-forming gas containing TiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> as a main component is introduced, the second TiN film 8 is formed on the first TiN film 7. In this case, the TiCl<sub>4</sub> is the reaction rate-determination in a thermal chemical reaction, the TiN film 8 having a good step-coverage is formed. The attacking of the second gas also can be protected by the first TiN film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.02.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-217133

(P2002-217133A)

(43) 公開日 平成14年8月2日 (2002. 8. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/285	3 0 1	H 0 1 L 21/285	3 0 1 R 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/14		C 2 3 C 16/14	C 4 M 1 0 4
16/34		16/34	5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/3205		H 0 1 L 21/88	R
		審査請求 有	請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-392821(P2000-392821)

(22) 出願日 平成12年12月25日 (2000. 12. 25)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッドAPPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)

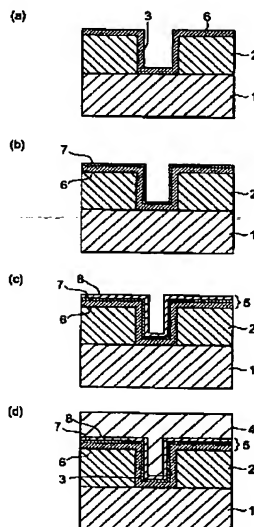
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 バリメタル膜の形成方法

## (57) 【要約】

【課題】  $\text{SiO}_2$  膜が成膜された半導体ウェハ上に W 膜を成膜する場合に形成される、Ti 膜及び TiN 膜からなるバリメタル膜のバリメタル膜の密着性を改善するための手段を提供すること。

【解決手段】 半導体ウェハ 1 上に Ti 膜 6 を成膜した後、処理チャンバ内に  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  を主成分とする第 1 の成膜ガスを導入し、Ti 膜上に第 1 の TiN 膜 7 を熱 CVD 法により成膜する。この際、第 1 ガス中の  $\text{TiCl}_4$  を熱化学反応の供給律速となるような量とし、Ti 膜に対する第 1 ガスのアタッキングを低減する。その後、 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  を主成分とする第 2 の成膜ガスを導入し、第 1 の TiN 膜 7 上に第 2 の TiN 膜 8 を成膜する。ここでは、 $\text{TiCl}_4$  を熱化学反応における反応律速とし、ステップカバレッジに優れた TiN 膜 8 を形成する。第 2 ガスのアタッキングも第 1 の TiN 膜により防護される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン酸化膜が成膜された半導体ウェハ上に金属膜を成膜する場合に、チタン膜及び窒化チタン膜からなる混合膜をバリア金属膜として形成する方法において、

前記チタン膜をプラズマCVD法により成膜する第1ステップと、

前記第1ステップの後、前記半導体ウェハが配置された処理チャンバ内に塩化チタンとアンモニアを主成分とする第1の成膜ガスを導入し、前記チタン膜上に比較的薄い第1の窒化チタン膜を熱CVD法により成膜する第2ステップと、

前記第2ステップの後、前記処理チャンバ内に塩化チタンとアンモニアを主成分とする第2の成膜ガスを導入し、前記第1の窒化チタン膜上に第2の窒化チタン膜を熱CVD法により成膜する第3ステップとを含み、

前記第1の成膜ガス中の塩化チタンが熱化学反応における供給律速となりアンモニアが反応律速となるよう塩化チタン及びアンモニアのそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整し、

前記第2の成膜ガス中の塩化チタンが熱化学反応における反応律速となり且つアンモニアが供給律速となるよう塩化チタン及びアンモニアのそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整したことを特徴とするバリア金属膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば半導体製造等で用いられる成膜技術に関し、特にCVD（化学気相堆積）法により形成されたいわゆるバリア金属膜の密着性を改善するための手段に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体製造においては、ステップカバレージに優れ、マイグレーション耐性に富み、且つ、エッチングも容易であることから、タングステン（W）の成膜技術が広く採用される傾向にある。このW膜は、配線形成やコンタクトホールの埋込みに用いられる。

【0003】W膜を形成する場合、下地層に対するW成膜ガスであるWF<sub>6</sub>のアタッキングを阻止するため、従来一般には、チタン（Ti）膜及び窒化チタン（TiN）膜の混合膜をバリア金属膜として形成した後、その上にW膜を成膜することとしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】バリア金属膜の形成方法としてはスパッタリング法その他、CVD法が用いられることがある。すなわち、Ti膜をプラズマCVD法により成膜し、TiN膜を熱CVD法より成膜する場合がある。また、Ti膜の形成後、Ti膜の表面を窒化してTiN膜の密着性を改善するために、NH<sub>3</sub>ガス中に

半導体ウェハを曝す表面改質処理が行われている。

【0005】しかし、このようなCVD法によりバリア金属膜を形成する場合、Ti膜の膜厚を厚くすると、TiN膜の成膜後或いはW膜の成膜後にバリア金属膜の部分で膜剥がれが生ずることがあることが分かってきた。

【0006】そこで、本発明の目的は、このようなTi/TiNバリア金属膜の膜剥がれを防止することのできるCVD法によるバリア金属膜の形成方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討した結果、Ti膜の膜厚増加に伴いその表面の粗さが増大し、TiN膜との密着性が損なわれて、それが原因となり膜剥がれが生じ易くなっているのではないかと考えた。

【0008】更に、本発明者らはTiN膜の成膜方法にも着目し、従来の熱CVD法で用いられる塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）ガス及びアンモニア（NH<sub>3</sub>）ガスの処理チャンバへの導入量がバリア金属膜の密着性に影響を与えているのではないかと考えた。

【0009】従来、近年の半導体デバイスの高集積化、微細化に伴って良好なステップカバレージを得ることが必要なことから、例えばNH<sub>3</sub>ガスが100sccmの流量で処理チャンバに導入されている場合、TiCl<sub>4</sub>ガスを170mgm（この単位はTiCl<sub>4</sub>が液体ソースから液状で供給された後にガス化されるためであり、sccmに換算すると概ね17.0sccmとなる）程度の流量とすることが一般的であった。このTiCl<sub>4</sub>ガスの導入流量はNH<sub>3</sub>ガスの流量に対して供給過多の状態ということができ、TiCl<sub>4</sub>が熱化学反応における反応律速となっている。この場合、Ti膜に対する成膜ガスのアタッキング（衝撃）作用が強くなることが分かっているが、このアタッキングによりTi膜の表面を更にあらし、TiN膜とTi膜との間の密着性を損なっていると本発明者らは推定したのである。

【0010】本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、シリコン酸化（SiO<sub>2</sub>）膜が成膜された半導体ウェハ上にW膜のような金属膜を成膜する場合に、Ti膜及びTiN膜からなる混合膜をバリア金属膜として形成する方法において、Ti膜をプラズマCVD法により成膜する第1ステップと、第1ステップの後、半導体ウェハが配置された処理チャンバ内にTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を主成分とする第1の成膜ガスを導入し、Ti膜上に比較的薄い第1のTiN膜を熱CVD法により成膜する第2ステップと、第2ステップの後、前記処理チャンバ内にTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を主成分とする第2の成膜ガスを導入し、第1のTiN膜上に第2のTiN膜を熱CVD法により成膜する第3ステップとを含み、第1の成膜ガス中のTiCl<sub>4</sub>が熱化学反応における供給律

速となり $\text{NH}_3$ が反応律速となるよう $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ のそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整し、且つ、第2の成膜ガス中の $\text{TiCl}_4$ が熱化学反応における反応律速となり且つ $\text{NH}_3$ が供給律速となるよう $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ のそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整したことを特徴としている。

【0011】前述したように、第1の成膜ガス中の $\text{TiCl}_4$ を供給律速として、 $\text{NH}_3$ が熱化学反応を支配するようにした場合、成膜ガスの $\text{Ti}$ 膜に対するアタッキング作用は弱く、 $\text{Ti}$ 膜との密着性が良好となる。そして、そのような第1の $\text{Ti}$ 膜を形成した後、従来と同様な第2の成膜ガスを導入し、第2の $\text{Ti}$ 膜を積んだ場合には、密着性及びステップカバレッジに優れた $\text{Ti}$ 膜が全体として $\text{Ti}$ 膜上に形成されることになる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0013】図1は、本発明の方法を用いて半導体ウェハ1上の $\text{SiO}_2$ 膜2のコンタクトホール3にタングステン4を埋め込む場合の手順を示す図である。第1段階では、バリアメタル膜5を構成する $\text{Ti}$ 膜6を形成する。

【0014】 $\text{Ti}$ 膜6の成膜方法は従来から行われているものであり、まず、プラズマCVD装置（図示しない）の処理チャンバ内に半導体ウェハ1を配置し、処理チャンバ内を所定の真空度に減圧すると共に、処理チャンバ内に $\text{TiCl}_4$ ガス及び $\text{H}_2$ ガスを含む成膜ガスを導入する。次いで、処理チャンバ内の電極間に高周波電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマにより成膜ガスを解離させて、 $\text{Ti}$ を半導体ウェハ1上に堆積させるのである（図1の（a）参照）。

【0015】 $\text{Ti}$ 膜6が所定の膜厚に達したならば、次に、 $\text{Ti}$ 膜6を $\text{N}_2$ ガス、 $\text{H}_2$ ガス及び $\text{Ar}$ ガスの混合ガスで処理する。 $\text{Ti}$ 膜6の膜厚は一般的には $100 \sim 150$ オングストローム（ $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{mm}$ ）であるが、本実施形態では $200 \sim 300$ （ $2.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{mm}$ ）オングストロームの比較的に厚いものとする。このプロセスでは、処理チャンバ内を所定の真空度としてプラズマを発生させることで、ガス中の $\text{N}$ により $\text{Ti}$ 膜6の表面が窒化される。

【0016】この処理を所定の時間行なった後、熱CVD装置（図示しない）の処理チャンバ内に半導体ウェハ1を移し、表面改質処理を行う。表面改質処理は $\text{Ti}$ 膜6の表面を更に窒化させるためのものであり、処理チャンバ内の真空度を所定値に維持した状態で、 $\text{NH}_3$ ガスを処理チャンバ内に導入し、その雰囲気中半導体ウェハ1上の $\text{Ti}$ 膜6を曝すことで行われるこの表面改質処理が所定時間行われたならば、前記熱CVD装置の処理チャンバ内において半導体ウェハ1を加熱し、 $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ を主成分として含む第1の成膜ガスを処理チャ

ンバ内に導入して、熱化学反応により半導体ウェハ1上に $40 \sim 80$ オングストローム程度の薄い第1の $\text{Ti}$ 膜7を堆積する（図1の（b）参照）。この処理では、 $\text{NH}_3$ ガスが熱化学反応の反応律速となるような流量とした。すなわち、 $\text{TiCl}_4$ ガスの流量が $10 \sim 100 \text{mgm}$ の小流量としているのに対し、 $\text{NH}_3$ ガスは $500 \text{scm}$ の大流量とした。このように $\text{NH}_3$ に反応を支配させることで、ステップカバレッジは低くなるが、 $\text{Ti}$ 膜6に対するアタッキング作用を抑制することが可能となる。従って、かかる第1の成膜ガスを導入し成膜処理を行うことで、 $\text{Ti}$ 膜6の表面はあらされることなく、 $\text{Ti}$ 膜6の表面全域にわたり第1の $\text{Ti}$ 膜7が良好に密着する。

【0017】そして、引き続き同熱CVD装置により第1の $\text{Ti}$ 膜7上に第2の $\text{Ti}$ 膜8を成膜する。第2の $\text{Ti}$ 膜8の成膜に際して、第2の成膜ガスは第1の成膜ガスと同様、 $\text{TiCl}_4$ 及び $\text{NH}_3$ を主成分とするが、 $\text{TiCl}_4$ が反応律速となるよう調整されている。具体的には、第2の成膜ガスにおいては、 $\text{TiCl}_4$ ガスの流量が例えば $170 \text{mgm}$ である場合、 $\text{NH}_3$ ガスの流量は $100 \text{scm}$ 程度とすることが好ましい。この第2の成膜ガスは従来におけるものと同等であるので、ステップカバレッジは良好であり、第1の $\text{Ti}$ 膜7によってカバーできなかった部分も埋めることができる。また、アタッキングは強いものの、先に第1の $\text{Ti}$ 膜7が形成されているので、 $\text{Ti}$ 膜6への影響は少ない。勿論、第2の $\text{Ti}$ 膜8と第1の $\text{Ti}$ 膜7とは同材質であるので、両者の密着性は極めて良いものである。このようにして、 $\text{Ti}$ 膜6及び $\text{Ti}$ 膜7、8からなるバリアメタル膜5が形成される（図1の（c）参照）。

【0018】第1と第2の $\text{Ti}$ 膜7、8の膜厚の総計が所定値、例えば $200$ オングストロームに達し、バリアメタル膜5の形成が完了したならば、従来と同様に、別の熱CVD装置（図示しない）に半導体ウェハ1を移し、タングステンヘキサフルオライド（ $\text{WF}_6$ ）及びシラン（ $\text{SiH}_4$ ）又は $\text{H}_2$ を処理チャンバ内に導入する。そして、熱化学反応により半導体ウェハ1の $\text{Ti}$ 膜7膜上にプラケットW膜4を形成し、コンタクトホール3にWを埋め込む（図1の（d）参照）。

【0019】上述した方法によりバリアメタル膜5を形成した場合、 $\text{Ti}$ 膜7、8の成膜中若しくは成膜後に $\text{Ti}$ 膜7、8又は $\text{Ti}$ 膜6の剥離、或いは、W膜4の成膜中や成膜後にW膜4又は $\text{Ti}$ 膜7、8、 $\text{Ti}$ 膜6の剥離は防止される。

【0020】下の表1と表2はW成膜後のテープテストの結果を示すものである。両テストでは、半導体ウェハ上に $\text{SiO}_2$ 膜を成膜し、コンタクトホール等を形成することなく、ほぼ平坦な $\text{SiO}_2$ 膜の表面に $\text{Ti}$ 膜を成膜したものを試料として用いた。各試料における $\text{SiO}_2$

$\text{Si}$ 膜の膜厚は等しく、Ti膜の膜厚は200オングストローム一定とした。また、Ti膜成膜後、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 及びArからなる処理ガスを用いて一定の時間、表面処理したが、 $\text{N}_2$ ガス、 $\text{H}_2$ ガス及びArガスについての流量はそれぞれ800sccm一定とした。この処理の後、 $\text{NH}_3$ ガスの雰囲気中半導体ウェハを一定時間露す表面改質処理を行った。

【0021】そして、表1のテストでは、第1のTiN膜を形成しない試料と、膜厚が40オングストロームと70オングストロームの2種類の第1のTiN膜を形成した試料を用意した。そして、各試料に対して第2のTiN膜及びW膜の成膜を行った。各試料における第1及び第2のTiN膜の膜厚の総計は200オングストローム一定とし、W膜も一定の膜厚とした。

【0022】一方、表2のテストでは、第1のTiN膜の膜厚を70オングストローム一定、第2のTiN膜の膜厚を130オングストローム一定とし、第1の成膜ガスの流量比を、 $\text{NH}_3$ ガスは500sccm一定、 $\text{TiCl}_4$ ガスは15mgm、30mgm、70mgm、100mgm、140mgmと変えて5種類の試料を作製した。その他の条件は上記と同様にした。

【0023】このようにして用意された数種の試料に対して、W膜にテスト用テープを付着させて除去し、剥離の程度を調べた結果が次表である。

【0024】

【表1】

第1のTiN膜の膜厚(Å)		
0	40	70
×	Δ	○

×：剥がれあり

Δ：微量剥がれ

○：剥がれなし

【0025】この表1には、第1のTiN膜を形成した場合に膜剥がれ防止の効果があることが明瞭に示されている。

【0026】

【表2】

第1成膜ガス中の $\text{TiCl}_4$ 流量(mgm)				
15	30	70	100	140
○	○	○	Δ	×

×：剥がれあり

Δ：微量剥がれ

○：剥がれなし

【0027】この表2からは、 $\text{TiCl}_4$ ガスの流量が少なくなると、すなわち $\text{NH}_3$ の反応律速の状態が強くなると、膜剥がれ防止の効果が上がっていることが分かる。なお、 $\text{TiCl}_4$ ガスの流量が100mgmの時に若干の膜剥がれが生じた理由は、 $\text{NH}_3$ の熱化学反応における支配性が弱まっているからと考えられる。

【0028】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限られないことはいうまでもない。例えば、上記実施形態における数値については、本発明の方法が実施される装置構成が異なることで適宜変更され得るものである。

【0029】また、上記実施形態ではTi膜が200オングストロームを超えた場合について説明したが、本発明の方法によれば200オングストローム以下の薄いTi膜に対してもTiN膜の密着性は、より一層向上すると考えられる。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、Ti膜の膜厚を大きくした場合にもバリアメタル膜の密着性が良好なものとなり、成膜中や成膜後の膜剥がれが防止され、ひいては半導体デバイスの性能や歩留まりの向上にも寄与することとなる。

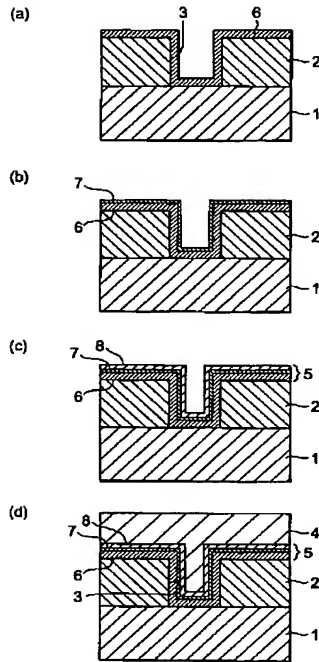
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は本発明のバリアメタル形成方法を用いてのW膜成膜の手順を示す図である。

【符号の説明】

1…半導体ウェハ、2… $\text{SiO}_2$ 膜、3…コンタクトホール、4…W膜、5…バリアメタル膜、6…Ti膜、7…第1のTiN膜、8…第2のTiN膜。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 啓一  
 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内  
 アブライド マテリアルズ ジャパン  
 株式会社内  
 (72)発明者 樋爪 俊一  
 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内  
 アブライド マテリアルズ ジャパン  
 株式会社内  
 (72)発明者 横山 靖典  
 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内  
 アブライド マテリアルズ ジャパン  
 株式会社内

(72)発明者 島川 真由美  
 千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内  
 アブライド マテリアルズ ジャパン  
 株式会社内  
 Fターム(参考) 4K030 AA03 AA13 AA17 AA18 BA18  
 BA38 BB12 CA04 CA12 FA01  
 FA10 HA15 JA05  
 4M104 BB14 DD43 DD45 DD78 DD86  
 FF16 FF22 HH08  
 5F033 HH18 HH19 HH33 JJ18 JJ19  
 JJ33 KK01 PP04 PP06 PP12  
 XX13